

実験5 紫外可視吸収スペクトル法

【目的】

紫外可視吸収スペクトル法は、着色溶液の色調と呈色の強さを数値的に測定して物質を同定したり、定量したりする方法である。ここでは硫酸銅、銅(II)-エチレンジアミン錯体、亜鉛(II)の各水溶液の可視・紫外線吸収スペクトルを測定し、分光分析の原理を理解する。また応用例として真ちゅう（黄銅）中の銅の含有率を求める。本実験は1年次前期の教養基礎ゼミで取り上げたテーマでもある。

【解説1：分光学の基本、ランバート・ベールの法則】

物質が可視光線（波長約400～750nm）、紫外線（波長約200～400nm）を吸収する場合、これは化学種の基底状態にある電子が光エネルギーを吸収して励起状態に遷移することによって起こる。その吸収の強さは波長によって異なり吸収スペクトルは物質に特有のものとなる。

色のついた溶液を光が透過すると、透過前より光が弱くなる。これは溶液中の化学種が光を吸収したからである。物質が光を吸収する量は、通過距離と溶液の濃度に関係している。

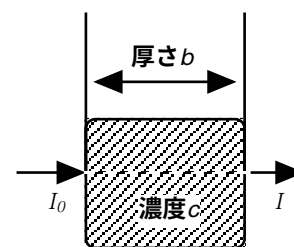


図5-1 光の透過と強度

図5-1に示すように、強度 I_0 の単色光が物質層を透過して強度 I になったとき、吸収の度合いを次のような物理量で定義する。

$$\text{透過度 } T \quad T = \frac{I}{I_0} \qquad \text{透過率 } T\% \quad T\% = 100T = \frac{100 \times I}{I_0}$$

$$\text{吸光度 } A \quad A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{対数は底が10の常用対数})$$

吸光度 A (Absとも表す。absorbanceの略) は、わざわざ透過度 T (transmittanceの略) の常用対数をとっている。これは次のランバート・ベール (Lambert-Berr) の法則を用いて、光の吸収を定量分析に適用するのに欠かせないからである。

$$A = k \times L \times C \quad \text{ランバート・ベールの法則}$$

k : 比例定数 (吸光係数) L : 溶液層の厚さ C : 溶液の濃度

ランバート・ベールの法則は、溶液の吸光度 A が溶液層の厚さ L と濃度 C に比例することを示した一般法則である。 L の単位に cm、 C の単位に mol/l を用いた場合の比例定数 k を特にモル吸光係数 (ないしはモル吸光度) といい、通常は記号 ϵ (イプシロン) で表す。したがってランバート・ベールの法則は

$A = \epsilon \times L \times C$ と表現されることが多い。 ϵ は 1 mol/l の溶液 1 cm を透過するときの吸光度に相当する。

吸光度分析はランバート・ベールの法則の比例関係から濃度を求める方法である。あらかじめ、濃度既知の溶液の吸光度を測定して検量線を作成し、濃度未知の溶液の吸光度から濃度を求めるのが一般的である。

試料は一般に溶液にして測定するので溶媒の種類と濃度が適切でなければならない。また溶媒は試料をよく溶解し、相互作用がなく、測定波長領域で吸収が小さく、揮発性の低いものが望ましい。

【解説2：色と波長の関係】

光は電磁波の一種で、波長が400～750nmのものは肉眼に感じるので「可視光」と呼ばれる。可視光すべてを適度に含む光線が目に入った場合、人間はそれを「白色光」として感じる。白色光の中からあ

る特定の波長の光が物質によって選択的に吸収された場合、残りの光が目について人間は「有色である」と感じる。つまり人間が感じているのは吸収されなかった残りの色である。この色を、吸収された光の色に対して「補色」という。たとえば、ある物質が青色の光を選択的に吸収したとすると、その物質は青色の補色である黄色に見える。またこの物質に青色の光を照射したときは黒く見える。光の波長、色、補色の関係を表5-1.に示す。

表5-1. 色と波長の関係

波長領域/nm	色	補色	波長領域/nm	色	補色
～400	(紫外)		560～580	黄緑	紫
400～435	紫	黄緑	580～595	黄	青
435～480	青	黄	595～610	オレンジ	緑青
480～490	緑青	オレンジ	610～750	赤	青緑
490～500	青緑	赤	750～	(赤外)	
500～560	緑	赤紫			

【解説3：配位子と錯体】

遷移金属イオンの多くはd軌道に空軌道があり、他原子の非共有電子対（Lone Pair）を受け入れて配位結合（共有結合の一種）を形成していることが多い。このような化合物を錯体（金属錯体）という。硫酸銅(II)や硝酸銅(II)は、水溶液中では硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）、硝酸イオン（ NO_3^- ）が解離し、6個の水分子が酸素原子（O）の非共有電子対で銅に配位した+2価のCu(II)-ヘキサアコ錯体（錯イオン）として存在している。（図5-2の左側）。この錯体は薄い青色で、このままでも吸光度から定量可能ではあるが、モル吸光係数が小さく妨害物質の影響も受けやすいため、定量結果は信頼性に欠ける。

ここへエチレンジアミン（ $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ 、略号en）を加えると、配位した6個の水分子のうち4個をほぼ完全に置換して青紫色のCu(II)-ビス(エチレンジアミン)錯体を形成する。エチレンジアミンは配位可能な窒素原子（N）が一分子中に2個あるため、通常は二座配位（キレート配位）する（図5-2の右側）。この錯体はヘキサアコ錯体と比較してモル吸光係数が大きく、信頼性のある定量が可能である。このように本実験ではエチレンジアミンを発色剤として用い、Cu(II)イオンの定量分析を行う。なお、図5-2でCuの上下（*apical*位）にある水分子2個は容易には置換しない。

※ 配位子の配位によって金属イオンの色が変わる理由については参考書などを参照してほしい（実験10の課題にも関連する）。キーワードは電子の遷移、d軌道、配位子場などである。

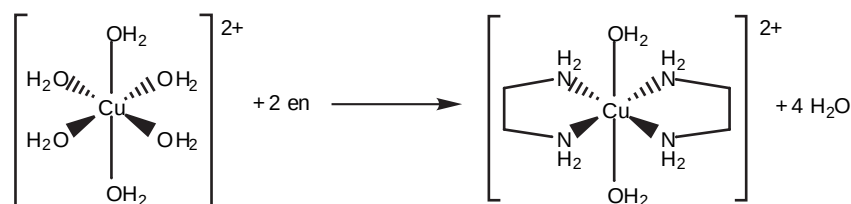


図5-2 Cu(II)-ヘキサアコ錯体とビスエチレンジアミン錯体

本実験では練習のためエチレンジアミンを発色剤としているが、純粋に金属イオンを定量する目的では価格や取り扱いの容易さ、金属の選択性、発色の強さ（モル吸光係数）などを考慮して様々な試薬が用いられる。（例えばEDTA）

本実験の試料水溶液で硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）、硝酸イオン（ NO_3^- ）は金属錯体部分とは独立して存在している。これらは可視部に吸収を持たないため色がなく、本実験での定量等にもまったく影響しない。（レポート課題のヒント）

【解説4：真ちゅう（真鍮・黄銅・brass）】

真ちゅうは銅と亜鉛との合金で黄銅とも呼ばれる。黄色で、展性・延性に富むので細線・板・箔として多用される。侵食されにくいことから機械・器具の部品に用いられ、熱溶融時には流動性に富むので精密な鑄造品にも用いられる。亜鉛分は30～45wt%で用いられることが多く、その量によって各種の性質を与え得る。金管楽器の多くは真ちゅう（英語 brass）を素材として作られるため、金管楽器を中心に編成される楽団を「ブラスバンド」と呼ぶ。（株式会社岩波書店 広辞苑第五版より）

【解説5：吸収セルの使い方】

吸収セルは、すりガラスの面と透明な面がある。手で持つ時はすりガラスの面を持つこと。セルホルダーに収めるときも、透過面に指紋や異物のつかないように注意する。

試料を入れるときは、まずセルをイオン交換水で洗い、次いで試料溶液で2～3回共洗いした後、セルに約6割の高さ（約3mL）まで入れる。吸収セルの外側が濡れたときはキムワイプで拭う。

試料溶液の投入、共洗いの際は、メスフラスコなどから直接セルに注ぎ込むこと。ピペット、スポイトなどを介して入れてはいけない。よほど注意してピペット、スポイトを共洗いしないと試料濃度そのままセルに入らないからである。

【薬品・装置・器具】

共通の箱

硫酸銅(II)・5水和物	0.1M エチレンジアミン（略号en）水溶液
試験管と試験管立て	0.01M 塩化亜鉛 ZnCl_2 水溶液
真ちゅうサンプル（鳩目、釘、針金、板材など）	

班別の箱

100mLビーカー 1個	安全ピペッター 2個
蒸発皿（ガラス製、平底） 1個	メスフラスコ 100mL 2本
時計皿 1個	メスフラスコ 25mL 6本
標線合わせ用スポイト 1個	ピンセット 1個
ガラスロート 1個	

実験台上

ホールピペット 10mL×1本	ピペット台
5mL×1本	薬さじ
2mL×1本	キムワイプ
25mLビュレット + スタンド 1式	ポリ洗びん（イオン交換水）
駒込ピペット 2mL×1本	

ドラフト（排気装置のある実験台、実験室北西部分）

ホットプレート 2班で1台	約65% 硝酸 HNO_3 と専用ピペット
トング	

共通

電子天秤（最小目盛 $0.0001\text{g}=0.1\text{mg}$ ）と薬包紙
分光光度計：日本分光製 UVIDEC-210型は2班で1台）、日本分光製 V-520型は全班で一台
光路長1.00cmのガラスセルとセルホルダーは各分光光度計に備え付けのものを使用

原子量 Cu：63.546、S：32.066、O：15.999、H：1.008

【操作1：銅(II)-エチレンジアミン錯体溶液の調製】

(1)：原液(I) 100mℓの調製

硫酸銅(II)・5水和物 1.20～1.25gを0.0001g (=0.1mg) 単位まで正確に秤量し、100mℓビーカー中でおおよそ50mℓのイオン交換水に溶解する（水が多いとあとで100mℓを越えてしまうので注意）。この溶液を100mℓメスフラスコに移し、少量のイオン交換水でビーカーを洗浄して、洗液もメスフラスコに加える。洗液で標線を越えてしまわないように注意する。

次にメスフラスコに標線までイオン交換水を加えて正確に100mℓにする。標線まで加えてからフタをしてよく振って全体が均一になるようにする。この溶液を(I)とする。原液(I)の銅イオン濃度は秤量した硫酸銅の重量から各自が計算すること。

※適宜ロートを用いる。標線あわせは専用のスポイトか、小さいピペットを用いるとよい。

(2)：試料(a)～(d)の調製

共洗いを忘れずに、原液(I)を25mℓビュレットに入れる。このビュレットから4本の25mℓメスフラスコにそれぞれ、下の表5-2に示す量で原液(I)を入れる。さらに10mℓホールピペットで0.1M en水溶液を正確に10mℓづつ加え、標線の少し下までイオン交換水でおおまかに希釈する。最後に小さいスポイトでイオン交換水を徐々に標線まで加えて正確に25mℓにする。これらの溶液を順に(a)、(b)、(c)、(d)とする。希釈後によく振って濃度を均一にするのを忘れずに。

試料(a)～(d)の銅イオン濃度も各自が計算して算出すること。添加量が表の値から多少ずれても構わないが、添加量に基づいて各自が濃度を計算すること。

表5-2 試料(a)～(d)の調製

試料の記号	(a)	(b)	(c)	(d)
原液(I)の量／mℓ	1.00	2.00	3.00	5.00

0.1M en水溶液の添加と標線までの希釈を忘れずに

本来この作業はビュレットではなくメスピペットで行うべきであるが、作業の容易さを考えてビュレットを用いることにした。滴定操作ではないのでビュレットの初期位置を0.00mℓにする必要はない。それぞれの添加の際に、添加量だけではなく、開始目盛と終了目盛を記録するのを忘れずに。

【操作2：真ちゅう未知試料溶液の調製】 ※保護めがねと手袋を着用！！

用意された真ちゅう試料0.5～0.7gを0.0001g (=0.1mg) まで正確に秤量し、薬包紙の上に用意しておく。試料そのものだけではなく、秤量に用いるピンセットなどもよく拭いて用いること。大きな釘や板材、線材を用いた班は、全体を4片以上の小片に切断し、再度全体を秤量すること。真ちゅう試料は後述の操作で蒸発皿に入れやすい大きさにする必要がある。

<< 以下はドラフト内で、保護めがねと手袋を着用して作業する >>

2mℓ駒込ピペットを数回使って3～4mℓの65%硝酸を蒸発皿に入れ、時計皿でフタをする（図5-3）。時計皿を少し浮かせ、室温のまま真ちゅう試料を少量（一片）ずつピンセットで入れる。激しい反応が起こるので、反応が穏やかになるまでフタをしたまま、次の試料を入れずに観察



図5-3 時計皿と蒸発皿の組み合わせ方

する。

真ちゅう試料をすべて入れ終わってから数分で反応はかなり穏やかになる。この時点で、軍手をして（ないしは Tongue で）蒸発皿をホットプレートに載せて加熱を開始する（2 班で 1 台）。この実験ではホットプレートを最大出力の 8 割程度で使用するが、変更などは適宜問い合わせること。

沸騰が始まり徐々に濃縮が進行するが、水分があまり不足すると温度が上がりすぎ、水に不溶の酸化銅などが発生する。濃縮中は必ず 1 名以上が観察を続け、記録を取ること。水分が減りすぎないうちにホットプレートからおろして数分間放冷する。加熱停止は、溶液の色が濃い青色から、部分的に緑色（褐色成分）になったところで行うとよい。水などで急激に冷やすと蒸発皿が割れることがあるので注意する。

※ 適度な濃縮のタイミングを逸して暗緑色や黒色の固体が析出した場合、あるいは真ちゅう試料が反応しおわる前に硝酸が揮発してなくなってしまった場合は、蒸発皿をいったんホットプレートからおろして数分放冷し、再度 1～2 ml 程度の 65% 硝酸を加えて溶解、濃縮を行うとよい。熱いうちに硝酸を加えると激しく沸騰して危険である

溶解、放冷が終わったら、蒸発皿の中身をイオン交換水で希釈し、すべて 100 ml メスフラスコに入れる。時計皿の内側に付着した分もすべて洗い込む。その後、イオン交換水で標線まで正確に希釈する。この溶液を (X0) とする。

共洗いを忘れずに、2 ml ホールピペットで溶液 (X0) を正確に 2.00 ml 採取して 25 ml メスフラスコに入れる。さらに 10 ml ホールピペットで 0.1 M en 水溶液を正確に 10 ml 加え、イオン交換水で標線まで希釈する。この溶液を (X1) とする。希釈後によく振って濃度を均一にするのを忘れずに。

【操作 3：亜鉛(II)-エチレンジアミン混合溶液(z)の調製】

用意された約 0.01 M の ZnCl_2 水溶液を、5 ml ホールピペットで 25 ml メスフラスコに正確に 5 ml 入れる。あとは (a) と同様に 0.1 M en 水溶液を正確に 10 ml 加え、イオン交換水で標線まで正確に希釈する。この溶液を (z) とする。

【操作 4：銅(II)-エチレンジアミン錯体溶液に対する pH の影響】

後述する吸光度測定が終わった後、上記で用意した試料 (d) 約 1 ml を 2 ml 駒込ピペットで試験管に入れ、真ちゅうの溶解に用いた 65% 硝酸を数滴加えて色の変化を観察する。（→ レポート課題）

【操作 5：分光光度計 UVIDEC-210 型による検量線の作成と未知試料の測定】

装置図 5-2 を参照しながら次の順にしたがって測定する。

- ① 波長設定つまみで、波長を 550 nm に設定する。

波長を設定するときはつまみを短波長側から長波長側へ回して設定すること。

（行き過ぎた場合は一度戻して設定し直す）

- ② フィルタ切換ノブで、フィルタを 2（400～600 nm 用）に設定する。

- ③ 試料室のフタをあけ、メーターの指針が 0% になるように 0% 調節つまみで調整する。

※ フタをあけると、検出器にシャッターが降りて光が入らない状態になる。これを透過率 $T\% = 0$ （吸光度 $A = \infty$ ）の状態として設定する作業である。

- ④ 溶液の入った 4 種類のガラスセル（イオン交換水と試料溶液 (a)、(b)、(c)）を、セルホルダーに

セットし、試料室内に置く。一番手前にイオン交換水のセルをセットするとよい。

- ⑤ セルスライドノブを一杯に押し込み、一番手前のセル（イオン交換水すなわち参照液）が光路に入るようにする。
- ⑥ メーターの指針が100%になるように「100%T, ABS 0 ADJ」つまみで調整する。
※光源の強さが波長によって異なるので、測定波長を変更した場合はこの操作を繰り返す。
- ⑦ セルスライドノブを操作して、試料(a)の入ったセルを光路にセットし、メーターの指針の位置を読み取る。メーターは、上側が吸光度（ABS）、下側が透過率（%T）であるので両者の値を記録する。試料(b)、(c)についても同様に波長550nmにおける吸光度と透過率を測定する。
- ⑧ セルホルダーのイオン交換水以外のサンプルを試料(d)、(z)、(X1)に交換して⑤以降の操作を繰り返し、試料(d)、(z)、(X1)の波長550nmにおける吸光度と透過率を測定する。
- ⑨ 試料(a)～(d)の測定結果から、Cu(II)のモル濃度（mM）を横軸、吸光度（無次元）を縦軸としたグラフをプロットする。原点通過を仮定して直線（検量線）を引き、未知試料(X1)の吸光度をCu(II)のモル濃度に換算する。本実験で使うセルは光路長1.00cmである。
- ⑩ 試料(X1)の調製過程をよく考えて、使用した真ちゅう中の銅の含有率（wt%）を算出する。

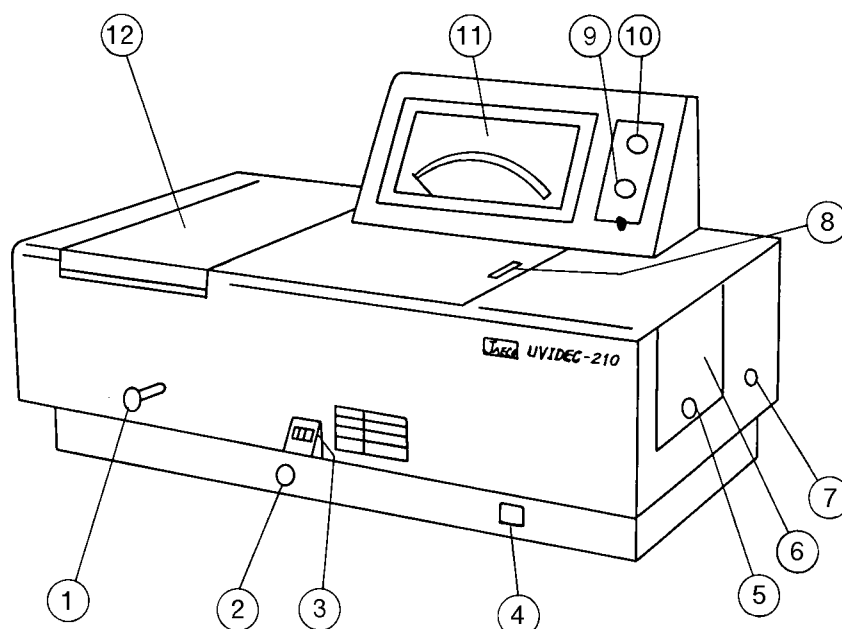


図5-4 分光光度計装置図（日本分光製UVIDEC-210型）

- | | | | |
|-------------------|----------|----------|------------|
| ①セルスライドノブ | ②波長設定つまみ | ③波長カウンタ | ④POWERスイッチ |
| ⑤光源ケースロックネジ | ⑥光源部 | ⑦ケース止めネジ | ⑧フィルタ切換ノブ |
| ⑨100%T, ABS 0 ADJ | ⑩0%調節つまみ | ⑪メータ | ⑫試料室 |

【操作6：分光光度計V-520型による各溶液のスペクトルの測定】

吸光光度法による定量分析において測定波長は通常、最大吸収波長を用いることが多い。測定物質の最大吸収波長を知るために、いろいろな波長での吸光度を測定し、波長と吸光度の関係をグラフにする。この図を吸収スペクトル（吸収曲線）という。

以下、装置図5-5、5-6と装置に付随する操作メニュー図などを参照しながら測定する。

操作を始める前に、ベースライン補正がなされているかどうか、教員ないし補助員に確認する。

※UVIDEC-210で、T%=0とT%=100の補正を行う操作に相当する。

試料(a)の測定

- ① 操作パネルの「測定項目」を押し、LCD表示が「Menu」選択モードになることを確認する。
- ② 「4」を押し、測定項目を「4. Spectrum (吸収スペクトル測定)」に設定する。
- ③ 「入力」を押し（スペクトル測定の条件設定に進むことになる）。
- ④ 「Photo Mode(測光モード)」が表示されるので「入力、2、入力」を押し「(2)Abs」に設定する。「▼」を押し。（他に透過率T%でも測定できる）
- ⑤ 「Start WL(開始の波長)」が表示されるので「入力、900、入力」を押し。「▼」を押し。
- ⑥ 「End(終了の波長)」が表示されるので「入力、350、入力」を押し。「▼」を押し。
※⑤、⑥はスペクトルの測定波長範囲を350～900nmにする設定。
- ⑦ 「WL Scale(波長間隔)」が表示されるので「入力、3(25nm/cm)、入力」を押し。「▼」を押し。※スペクトルを書き出す際の目盛間隔の指定。
- ⑧ 「Scan Speed」が表示されるので「入力、3(1200nm/min)、入力」を押し。「▼」を押し。
- ⑨ 「Lower Limit(測光最小値)」が表示されるので「入力、0、入力」を押し。「▼」を押し。
- ⑩ 「Upper Limit(測光最大値)」が表示されるので「入力、1、入力」を押し。「▼」を押し。
※⑨、⑩はスペクトルを書き出す際に、吸光度Absで0～1の範囲で書き出す設定。
- ⑪ 「Cyc1e No(測定回数)」が表示されるので「入力、1、入力」を押し。「▼」を押し。
※同じサンプルを数回繰り返し測定し、計時変化を記録する方法もあるが、今回は用いない。
- ⑫ 「Draw Axis(プロッタ出力の枠書き)」が表示されるので「入力、2(On)、入力」を押し。「▼」を押し。※枠が書ける。
- ⑬ 「Line Mode(描線モード)」が表示されるので「入力、1(Full)、入力」を押し。「▼」を押し。
※スペクトルの曲線が実線で描かれる設定。他に点線、破線、鎖線等もある。
- ⑭ 「Print Out」が表示されるので「入力、1 (Seq: sequential、スペクトルごとに紙を送る)、入力」を押し。
- ⑮ イオン交換水の入ったセルを奥（参照側）に、試料(a)の入ったセルを手前（試料側）にセットする。
- ⑯ 「スタート」を押し。枠書きに続いて測定が始まり、スペクトルが書き出される。

試料(b)～(d)と(l)の測定

試料(b)～(d)と(l)は試料(a)のスペクトルに重ね書きするため、若干設定を変えて測定する。ただし、重ね書きや線種の設定でミスした場合も、試料(a)の測定からすべてやり直す必要はない。紙を引っ張って紙送りを行い、ミスした試料からあらためて順次測定を続ければよい。

- ① 操作パネルの「測定項目」を押し、LCD表示が「Menu」選択モードになることを確認する。
- ② 「4」を押し、測定項目を「4. Spectrum (吸収スペクトル測定)」に設定する。
- ③ 「入力」を押し（スペクトル測定の条件設定に進むことになる）。
- ④ 「▼」を数回押して、「Print Out」、「Draw Axis」の設定をそれぞれ以下のように設定し直していく。
「Print Out」の表示では「入力、2 (Overlay: 重ね書き)、入力」を押し。
※測定時に紙がいったん巻き戻され、スペクトルが重ね書きされるようになる。
「Draw Axis」の表示では「入力、1 (Off)、入力」を押し。

※前の測定で枠書きが済んでいて、改めて枠を描く必要がない場合。

- ⑤ 手前のセルを試料(b)～(d)、(l)に順次取り替えて「スタート」を押す。

それぞれ測定が始まり、試料(a)のスペクトルに重ね書きされる。

測定終了後は記録紙を手で引っぱって紙送りをを行い、装置から切って外す。

試料(z)の測定

試料(z)は試料(a)～(d)とは別のスペクトルとして書き出すため、以下のように設定する。

- ① 操作パネルの「測定項目」を押し、LCD表示が「Menu」選択モードになることを確認する。
- ② 「4」を押し、測定項目を「4. Spectrum（吸収スペクトル測定）」に設定する。
- ③ 「入力」を押す（スペクトル測定の条件設定に進むことになる）。
- ④ 「▼」を数回押して、「Print Out」、「Draw Axis」の設定をそれぞれ以下のように設定し直していく。

「Print Out」の表示では「入力、1（Seq）、入力」を押す。

「Draw Axis」の表示では「入力、2(On)、入力」を押す。

- ⑤ 手前のセルを試料(z)に取り替えて「スタート」を押す。

紙送り、枠書きにつづいて測定が始まり、スペクトルが書き出される。

※「試料(z)のスペクトルがおかしい」と質問に来る学生が例年多いが、教員・補助員に質問する前に試料(z)をよく見て、どのようなスペクトルが妥当なのかよく考えること。

試料(X1)の測定

試料(X1)は試料(z)に重ね書きするため、以下のように設定する。

- ① 操作パネルの「測定項目」を押し、LCD表示が「Menu」選択モードになることを確認する。
- ② 「4」を押し、測定項目を「4. Spectrum（吸収スペクトル測定）」に設定する。
- ③ 「入力」を押す（スペクトル測定の条件設定に進むことになる）。
- ④ 「▼」を数回押して、「Print Out」、「Draw Axis」の設定をそれぞれ以下のように設定し直していく。

「Print Out」の表示では「入力、2（Overlay：重ね書き）、入力」を押す。

「Draw Axis」の表示では「入力、1（Off）、入力」を押す。

- ⑤ 手前のセルを試料(X1)に取り替えて「スタート」を押す。

測定が始まり、試料(z)のスペクトルに重ね書きされる。

- ⑥ 記録紙を手で引っぱって紙送りをを行い、別途「リスト印字」を押す。

測定条件が記録紙に書き出される。

※ 希望するものは「Line Mode(描線モード)」で線の種類を変更してもよい。

※ 重ね書きや線種の設定でミスした場合も、試料(a)の測定からすべてやり直す必要はない。
紙を引っ張って紙送りをを行い、ミスした試料からあらためて順次測定を続ければよい。

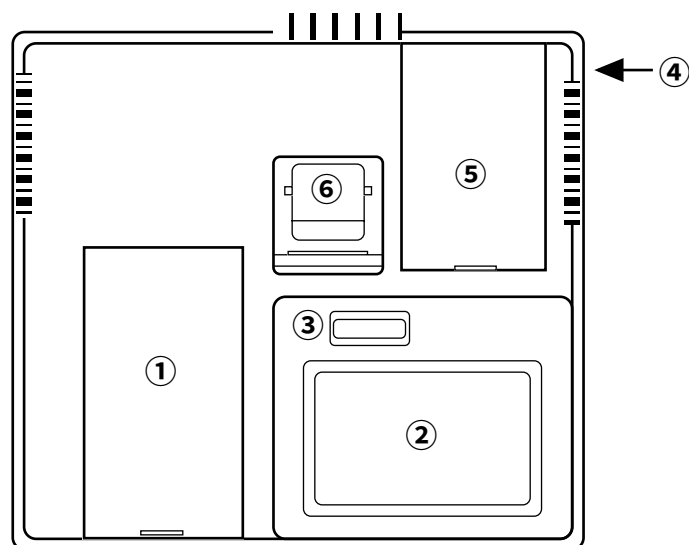


図5-5 紫外可視分光光度計装置図（日本分光製、V-520型）の外観

- ①試料室 ②操作パネル（図5-6参照） ③LCD表示
④POWERスイッチ ⑤光源部 ⑥プリンタ

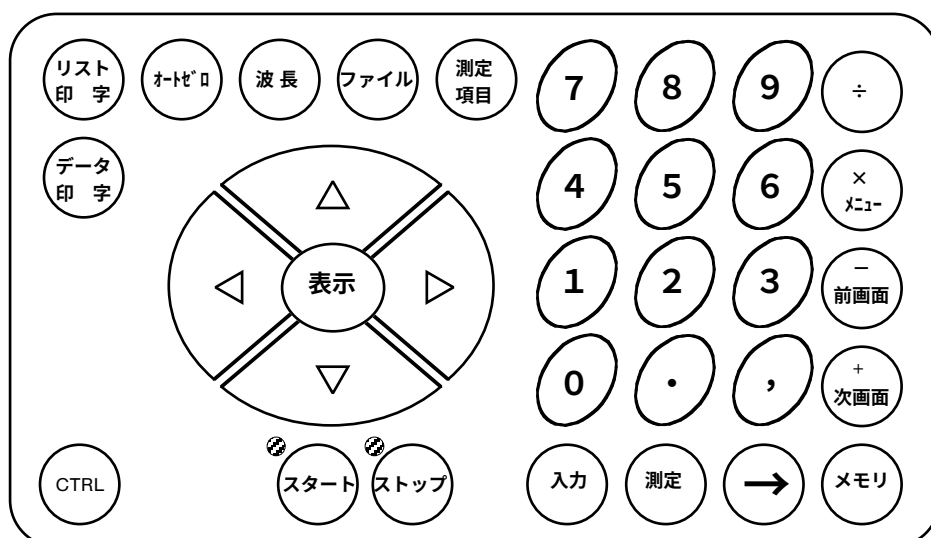


図5-6 紫外可視分光光度計装置図（日本分光製、V-520型）の操作パネル

〔レポート課題：*印は当日課題〕

- 1)* サンプル(a)～(d)のスペクトルを提示し、Cu(II)-en錯体について（表5-1をふまえて）色とスペクトルの関係を説明せよ。
- 2)* （検量線から）Cu(II)-en錯体のモル吸光係数 ϵ を求めよ（単位を明示すること）。
- 3)* 真ちゅう中の銅の含有率（重量%）を求めよ。結果のみではなく、計算過程を明確に説明せよ。
- 4) 真ちゅうには亜鉛が含まれている。また、試料(a)～(d)には過剰のenが含まれているので、Cu(II)と錯体を形成しない未反応のenが共存している。本実験で銅を定量する際に亜鉛や未反応のenの影響を無視してよい理由を明確に説明せよ。
- 5) この実験で真ちゅうを溶解するだけならば、真ちゅう試料が溶けきった段階で加熱を停止して水で希釈すれば済むとも思われる。わざわざ濃縮したのはなぜか、理由を説明せよ。また、硫酸 H_2SO_4 ではなく硝酸を用いた理由も説明せよ。（ヒント：操作4）

発展課題（SPACEコースでは必修）

- 6) 一般に分光計の検出器は透過度 T で一定の誤差を生ずる。いま透過度 T に0.001の誤差 ΔT が常に含まれていると仮定する。この場合、吸光度 A が0.29付近と1.88付近では、どちらの吸光度 A における精度が高いか（吸光度 A の相対誤差が小さいか）。数値計算に基づいて答えよ。
- ※ 問われていることに真正面から答えていない解答が毎年多い。課題をよく読んで解答を記述するように
- 7) 操作4で試料(d)に硝酸を加えたときにどのような反応が起きたか、反応式を述べよ。
- ※ 有機化学の教科書でアミン類の性質や、アミンと酸との反応を調べよ。

【参考】

泉美治他	「第2版 機器分析のてびき（1）」	化学同人（1996）
丸田銓二郎	「改稿 化学基礎実験」	三共出版（1986）
化学実験テキスト研究会編	「機器分析」	S産業図書（1993）
日本分析化学会北海道支部	「水の分析 -第4版- 」	化学同人(1999)
日本分光（株）	シングルビーム分光光度計UVIDEC-210型取扱説明書	
日本分光（株）	紫外可視分光光度計V-520型取扱説明書	

その他、機器分析に関する文献はいずれも参考になると期待される。

※ 「記載された図書は図書館で出払っていて調べられません」、などという言い訳をしないように。